

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—231501

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和59年(1984)12月26日

G 02 B 1/10

8106—2H

C 08 G 59/18

6958—4 J

発明の数 1

C 08 K 3/22

CAM

6681—4 J

審査請求 未請求

3/36

CAM

6681—4 J

C 08 L 63/00

6958—4 J

G 02 B 1/04

8106—2H

(全 6 頁)

⑮ 合成樹脂製レンズ

⑯ 発明者 最上隆夫

⑰ 特 願 昭58—106092

諏訪市大和3丁目3番5号株式会社諏訪精工舎内

⑱ 出 願 昭58(1983)6月14日

⑯ 発明者 中川哲男

⑲ 発明者 久保田聡

諏訪市大和3丁目3番5号株式会社諏訪精工舎内

諏訪市大和3丁目3番5号株式会社諏訪精工舎内

⑰ 出 願 人 株式会社諏訪精工舎

⑲ 発明者 中島幹人

東京都中央区銀座4丁目3番4号

諏訪市大和3丁目3番5号株式会社諏訪精工舎内

⑱ 代理人 弁理士 最上務

明 細 書

を主原料としてなるハードコート膜を施した事を特徴とする合成樹脂製レンズ。

1 発明の名称

合成樹脂製レンズ

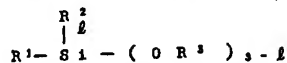
3 発明の詳細な説明

2 特許請求の範囲

合成樹脂レンズ表面に、下記(A)、(B)、(C)及び(D)

本発明は、合成樹脂によるレンズの表面に優れた耐摩耗性、耐熱水性、被染色性、耐薬品性、耐候性を有するハードコート膜を施した合成樹脂製レンズに関する。

(A)一般式



合成樹脂製レンズは、無機ガラスレンズに比べ、軽い、耐衝撃性に優れる、加工性が良いなど種々の長所を有している。しかし、その反面、傷がつき易いという大きな欠点があり、さらに有機溶剤に侵され易いという欠点もある。

(式中 R¹ は炭素数1～6の炭化水素基、ビニル基、メタクリロキシ基またはエポキシ基を有する有機基、R² は炭素数1～4の炭化水素基、R³ は炭素数1～5の炭化水素基、アルコキシアルキル基または水素原子、2は0または1を表わす)で示される有機ケイ素化合物の1種もしくは2種以上、

これらの欠点を改良する方法として、種々の硬化性樹脂により、レンズを被覆する方法が提案されているが、現状では、充分満足できるものは得られていない。

(B)粒径1～100ミリミクロンのコロイダルシリカ

たとえば、メチルトリアルコキシシランなどの3官能性シランの加水分解物と、テトラメチルシリケート、テトラエチルシリケートなどの4官能

(C)多官能性エポキシ化合物

(D)過塩素酸マグネシウム

BEST AVAILABLE COPY

性シランの加水分解物を組み合わせた例が知られているが、耐摩耗性、耐熱水性、ポットライフなど全ての特性が良好なものはない。

また特開昭51-42752、特公昭52-13818、同53-15743にはエポキシ基含有アルコキシシランにルイス酸またはその錯合体、ブレンステッド酸、あるいは有機酸の金属塩を硬化触媒として使用する事が示されているが、これらは塗料のポットライフが短く、また硬化に長時間を要する為実用的ではない。

一方特公昭57-2735にはエポキシ基並びにシラノールおよび/またはシロキサン基の両者または一方を含有する化合物から選ばれた1種または2種以上の混合物と1~100ミリミクロンのシリカ微粒子およびアルミニウムキレート化合物を含有するコーティング組成物が示されているが、これらの硬化塗膜は硬度が不十分であり、熱水浸漬によって硬度の低下が起こる上に、コート液の寿命が短いという欠点を有している。

また、合成樹脂製レンズ、特に眼鏡レンズなど

においては、その塗膜が容易に染色されることが望ましく、耐摩耗性ととも被染色性に対する液のポットライフも重要となってくる。特開昭56-99263には、エポキシ基含有アルコキシシランの加水分解物と、ビニル基、メタクリロキシ基、アミノ基、メルカプト基または塩素を有するアルコキシシランの加水分解物、粒径1~100ミリミクロンのコロイダルシリカ、および有機チタン化合物から選ばれる1種もしくは2種以上、および過塩素酸アンモニウムを含有するコーティング組成物が示されており、特開昭57-67665には、(A)ビニル基、メタクリロキシ基、アミノ基、メルカプト基または塩素を有する有機ケイ素化合物、その加水分解物、エポキシ化合物、および分子内に少なくとも1個のエポキシを有するビニル単量体を重合または共重合させたポリマーまたはコポリマーから選ばれる1種もしくは2種以上

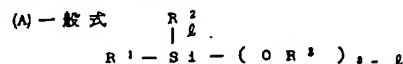
(B)粒径1~100ミリミクロンのコロイダルシリカ

(C)過塩素酸アンモニウム

を含有するコーティング組成物が示されている。しかし、これらは耐摩耗性と被染色性の両者がともに優れたものは得られず、被染色性自体もポットライフによって刻々と変化する為実用性は低い。

本発明者らは、かかる欠点を除去し、耐摩耗性、耐熱水性、安定した被染色性、耐薬品性、耐候性に優れた合成樹脂製レンズを得るべく研究を重ねた結果、本発明に至った。

すなわち、本発明は合成樹脂・レンズ表面に、下記(A)、(B)、(C)及び(D)



(式中R¹は炭素数1~6の炭化水素基、ビニル基、メタクリロキシ基またはエポキシ基を有する有機基、R²は炭素数1~4の炭化水素基、R³は炭素数1~5の炭化水素基、アルコキシアルキル基または水素原子、nは0または1を表わす)で示される有機ケイ素化合物の1種もしくは2種以上、

(B)粒径1~100ミリミクロンのコロイダルシリカ

(C)多官能性エポキシ化合物

(D)過塩素酸マグネシウム

を主原料としてなるハードコート膜を施した合成樹脂製レンズである。

本発明で用いられる成分(A)としては、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等がある。またこれらは、アルコール等の有機溶剤中、酸の存在下で加水分解して使用の方が好ましく、単独で加水分解後に成分(B)のコロイダルシリカと混合しても、成分(D)と混合

後に加水分解をしても、いずれでも良い。

成分(II)の粒径1～100ミリミクロンのコロイダルシリカとは、水またはアルコール系の分散媒に、高分子量の無機ケイ酸微粒子を分散したコロイド溶液であり、市販されているものである。

成分(II)の多官能性エポキシ化合物としては、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、カナコール、レゾルシノール、アルキレングリコールなどの二官能性アルコールのジグリシジルエーテル、または、グリセリン、トリメチロールプロパンなどの三官能性アルコールのジまたはトリグリシジルエーテルなどがあげられる。

成分(A)の1種もしくは2種以上、成分(II)および成分(III)に硬化触媒として成分(IV)の過塩素酸マグネシウムを使用することにより、優れた耐熱水性、被染色性、耐薬品性、耐候性を有する塗膜を与え、かつ、ポットライフの極めて長い塗料を得ることができる。

次に成分(IV)の過塩素酸マグネシウムについて説

明する。
ホム酸などは、硬化に長時間を要し、 BnO_2 、 AlO_2 、 FeO_2 、 TiO_2 、 ZnO_2 、 SbO_2 などのルイス酸は、得られる塗膜が極めて耐水性が悪い為、常温で水中浸漬により硬度が低下する。

以上の結果より、本発明者らは種々の硬化触媒について検討を重ねた結果、潜在性触媒の一種である過塩素酸マグネシウムがあらゆる特性についても優れていることを見いだした。すなわち、塗料の実用可能なポットライフは室温保存で1ヶ月以上であり、得られる塗膜の耐摩耗性、耐熱水性、耐薬品性、被染色性、耐候性も優れたものである。

本発明において使用される各成分の混合量は、好ましくは、成分(II) (SiO_2 として計算した固形分) 100重量部に対して、成分(A)の合計が50～800重量部

$$\left(R^2 \underset{\substack{| \\ \text{R}^1 - Si - O - R^2}}{2}}{2} \right) \text{として}$$

計算した固形分に換算)、成分(III)が50～600重量部、より好ましくは成分(A)が50～500重量部、成分(III)は100～500重量部である。さ

らに成分(IV)は、全残留固形分の0.01～5.0%の範囲内で使用することが望ましい。

一般に、シラノールあるいはエポキシ基の硬化触媒としては、以下のようなものが知られているが、各々以下にあげるような欠点を有する。すなわち、 n -ブチルアミン、トリエチルアミン、グアニジン、ピグアニドなどのアミン、グリシンなどのアミノ酸などは、硬度が不十分であり、アルミニウムアセチルアセトネート、クロムアセチルアセトネート、チタニルアセチルアセトネート、コバルトアセチルアセトネートなどの金属アセチルアセトネートも硬度が出にくく、あるいは、ある程度の硬度が出た場合にも、耐水性が悪い為、熱水浸漬によって硬度の低下が起こり、又ポットライフも短い。また、酢酸ナトリウム、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸スズなどの有機酸金属塩、過塩素酸などは、塗料のポットライフが短く、過塩素酸アンモニウムは被染色性がばらつき、塗料のライフによっても被染色性が変化する為、実用的でない。さらに、塩酸、リン酸、硝酸、パラトルエンスル

また、アルコール類、ケトン類、セロソルブ類、カルボン酸類などの溶媒を単独または混合して加えることもでき、必要に応じて、少量の界面活性剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤を添加し、コート液の塗布性、コート膜の性能を改良することもできる。

なお、本発明はさまざまな合性樹脂に適用でき、密着性の悪いものは、プライマー処理をすることによって高度の密着性が得られる。

以下、実施例に基づいて本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例—1

(1) 塗料調整および塗布
オクチルトリメトキシシラン108重量部、イソプロパノール分散コロイダルシリカ(触媒化成工業(株)製「OSOA-1432」、固形分濃度30%)212重量部およびイソプロパノール459重量部からなる溶液に、0.05規定(IV)塩酸

5.2 重量部を徐々に滴下し、加水分解を行なった。この溶液を0℃で24時間熟成した後、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル(共栄社油脂(株)製「エボライト1600」)183重量部と過塩素酸マグネシウム5重量部を室温に加え、攪拌して均一とした。これにさらに、フローコントロール剤(日本ユニカー(株)製「エー7604」)を数滴加えて塗料を調整した。この液に、あらかじめ4%水酸化ナトリウム水溶液で表面処理し洗浄乾燥した0.39mmのレンズを浸漬し、毎分20mmの速さで引き上げて塗布し、80℃で1時間、130℃で1時間加熱し硬化させた。

(2) 性能評価試験

耐摩耗性： 1mmの#00000スチールウール(日本スチールウール(株)製)に1g荷重をかけ、10往復こすった時の傷の着き具合をガラスをA、アクリル樹脂をBとして10段階で評価した。

耐熱水性： レンズを沸騰している純水に1時間浸漬した後、前記と同様に耐摩耗性の試験を行なった。

酸マグネシウム5重量部を室温に加え、攪拌して均一とした。これに、フローコントロール剤エー7604を数滴加えて塗料を調整した。レンズの処理および塗布の方法は実施例-1と同じである。

実施例-3

ジメチルジメトキシシラン79重量部、イソプロパノール分散コロイダルシリカ(触媒化成工業(株)製「OSCAL-1432」、固形分濃度50%)175重量部およびイソプロパノール512重量部からなる溶液に、0.05N塩酸28重量部を徐々に滴下し、加水分解を行なった。この溶液を0℃で24時間熟成した後、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル(共栄社油脂(株)製「エボライト100MA」)199重量部と過塩素酸マグネシウム79部を加え、攪拌して均一とした。これにフローコントロール剤エー7604を加えて塗料を調整した。レンズの処理および塗布の方法は実施例-1と同じである。

実施例-4

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

被染色性： 950950mlの純水に、BPI製ORA Y染色剤1本を溶かし染色液を調整した。この液に、レンズを10分間浸漬し染色して、510nmの単色光の透過率を測定した。

耐薬品性： 4%水酸化ナトリウム水溶液中に1時間浸漬後のレンズの外観および10%塩酸中に24時間浸漬後の外観で評価した。

耐候性： キノンランプフェードメーターで紫外線照射500時間後の塗膜の外観で評価した。

各評価結果を表-1に示した。

実施例-2

メチルトリメトキシシラン111重量部、メタノール分散コロイダルシリカ(触媒化成工業(株)製「080AL-1132」、固形分濃度30%)271重量部およびイソプロパノール395重量部からなる溶液に、0.05N塩酸53重量部を徐々に滴下し、加水分解を行なった。この溶液を0℃で24時間熟成した後、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル(共栄社油脂(株)製「エボライト100MA」)164重量部と過塩素

酸207重量部、水分散コロイダルシリカ(日産化学工業(株)製「スノーテックス0」、固形分濃度20%)263重量部およびメチルセロソルブ366重量部からなる溶液に、0.05N塩酸57重量部を徐々に滴下し加水分解を行なった。この溶液を0℃で24時間熟成した後、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル(共栄社油脂(株)製「エボライト1600」)101重量部と過塩素酸マグネシウム6重量部を室温に加え、攪拌して均一とした。これに、フローコントロール剤エー7604を加えて塗料を調整した。レンズの処理および塗布の方法は実施例-1と同じである。

実施例-5

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン249重量部、コロイダルシリカ(日産化学(株)製「メタノールシリカソル」、固形分濃度30%)126重量部およびメチルセロソルブ464重量部からなる溶液に、0.05N塩酸68重量部を徐々に滴下し加水分解を行なった。この溶液を0℃で24時間熟成した後、グリセリンジグリシジル

エーテル（長瀬産業（株）製「デナコールEX313」）86重量部と過塩素酸マグネシウム7重量部を室温で加え、攪拌して均一とした。これに、フローコントロール剤L-7604を加えて塗料を調整した。レンズの処理および塗布の方法は実施例-1と同じである。

実施例-6

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン219重量部、イソプロパノール分散コロイダルシリカ（触媒化成工業（株）製「080AL-1432」、固形分濃度30%）111重量部およびイソプロパノール491重量部からなる溶液に、0.05N塩酸60重量部を徐々に滴下し加水分解を行なった。この溶液を0℃で24時間熟成した後、プロピレングリコールジグリシジルエーテル（長瀬産業（株）製「デナコールEX911」）112重量部および過塩素酸マグネシウム7重量部を加え、攪拌して均一とした。これに、フローコントロール剤L-7604を加えて塗料を調整した。レンズの処理および塗布の方法は実施例-

1と同じである。

実施例-7

γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン174重量部、水分散コロイダルシリカ（触媒化成工業（株）製「080AL-1432」、固形分濃度20%）351重量部およびメチルセロソルブ331重量部からなる溶液に、0.05N塩酸30重量部を徐々に滴下して加水分解を行なった。この溶液を0℃で24時間熟成した後、プロピレングリコールジグリシジルエーテル（長瀬産業（株）製「デナコールEX911」）108重量部と過塩素酸マグネシウム6重量部を加え、攪拌して均一とした。これに、さらにフローコントロール剤L-7604を加えて塗料を調整した。レンズの処理および塗布の方法は実施例-1と同じである。

実施例-8

β-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン133重量部、コロイダルシリカ（日産化学（株）製「メタノールシリカゾル」、固形分濃度30%）215重量部およびイソプロ

BEST AVAILABLE COPY

パノール470重量部からなる溶液に、0.05N塩酸35重量部を徐々に滴下し加水分解を行なった。この溶液を0℃で24時間熟成した後、グリセリントリグリシジルエーテル（長瀬産業（株）製「デナコールEX314」）140重量部と過塩素酸マグネシウム7重量部を加え、攪拌して均一とした。これに、フローコントロール剤L-7604を加えて塗料を調整した。レンズの処理および塗布の方法は実施例-1と同じである。

比較例-1

γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン71重量部に、攪拌しながら0.05N塩酸10重量部を加え、さらに1時間攪拌した後、室温で24時間熟成した。この液に、コロイダルシリカ（日産化学（株）製「メタノールシリカゾル」、固形分濃度30%）167重量部、アルミニウムアセチルアセトネート4.5重量部、さらにフローコントロール剤L-7604を0.1重量部およびフェニルセロソルブ124重量部を加えて、攪拌し塗料を調整した。レンズの処理および塗布の方

法は実施例-1と同じである。

比較例-2

イソプロピルアルコール763重量部にγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン988重量部、ジメチルジメトキシシラン284重量部を溶解し、さらに0.1N塩酸466重量部を徐々に加えて加水分解を行ない、その後室温で24時間熟成した。この溶液240重量部にエチルセロソルブ884重量部、過塩素酸アンモニウム0.42重量部およびフローコントロール剤を添加して、均一とし塗料を調整した。レンズの処理および塗布の方法は実施例-1と同じである。

表 1

	耐摩耗性	耐熱水性	被染色性 (510nmにお ける透過率)	耐薬品性		耐候性
				4% NaOH	10% HCl	
実施例-1	B'	B'	38%	異常なし	異常なし	異常なし
" -2	B	B'	52	"	"	"
" -3	B'	C	37	"	"	"
" -4	A'	B	56	"	"	"
" -5	B	B	41	"	"	"
" -6	B	B	40	"	"	"
" -7	B'	B'	36	"	"	"
" -8	B'	C	32	"	"	"
比較例-1	C	E	75	"	"	"
" -2	B	C	78	部分的に膜 が溶ける	"	"
CR-39	D'	D'	22	面アレ発生	"	"